



RUSSIAN PATENT PUBLICATION NO. 566863

1. Russian Patent Publication No. 566863
(Translation)
2. Russian Patent Publication No. 566863

Published July 30, 1977 Bulletin 28

Date of publication of description August 29, 1977

Submitted November 15, 1974 (21) 2091248126

Authors I.V. Shelepin
 L.I. Karfova
 V.A. Barachevsk

Organic electrochromic material with variable light transmission.

This invention pertains to the organic E.C. materials with variable light transmission that change with application of the electrical field and could be used for manufacturing of a numeric visual indicative systems. Medium for input and output information from calculational and informational systems, and modulation of the light beam.

Organic electrochromic materials (OEM) with variable light transmission, containing derivatives of oxyphenylimidazole and biphenyl as main ingredients responsible for coloration of the material in the electrochromic reaction on one of the electrodes are known.

Besides solvent, additional ingredients that enter electrochromics reaction on the other electrode in the known OEM's, are inorganic salts and benzohinone derivatives.¹

However, these OEM's have high usability only in the periodic 0.33-0.5 second polarity change of low DC voltage regime. Longer durations of the electric current of given polarity leads to a sharp decrease of their usability time down to the chemical transition of the coloring oxidation form which brings about an irreversible discoloration of these materials.

Organic OEM's with variable light transmission, containing bipyridyl diazopyrene and bilinolines derivatives as main ingredients are also known.

Reduced form of bipyridyl derivative or metallic electrode in contact with its own poor soluble salt are used as additional ingredients besides solvent in these materials.

Known electrochromic system with variable light transmission is achieved by leading a small auxiliary electrode beyond the main electrode, and for viewing of the image because the reduced form is colored and the metal is opaque. This leads to the increased current density and the unevenness of the formation of the colored form on the surface of the optically transparent electrode at the expense of the uncomfortable geometry of the electrodes. OEM with variable light transmission containing salt solution of 1, 1'-dimethyl-4-1' bipyridyl, and a substance that increase viscosity, for instance carboxymethyl cellulose, and propylene glycol as a solvent are chosen.³

Given material colorizes with application of 1.5-3V and fades with the change in direction of the electric current. Colorization and fading reaction of the known OEM takes place in presence of air's oxygen, and in some cases also in presence of Ce^{IV} salts which aid in increasing fading reaction of the lens with the removal of current or change in its direction.

Solutions of bipyridyl derivatives used in absence of oxygen are single use materials.

Application of O_2 as an oxidizing agent of the reduced form of bipyridyl allows some prolonged use of the material, but it leads to irreversible interaction of intermediate products of reduction of O_2 with bipyridyl derivatives, and therefore to worsening of the temporal and light properties of the material as a result of use.

Addition of Ce^{IV} salts somewhat improves the temporal properties, but it renders the solution thermodynamically unstable. Therefore, known OEM's are characterized by poor stability and

reversibility and also short term usability.

To improve this, given OEM with variable light transmission also contains ferrocene derivative as a viscosity increasing substance and poly (vinylbutyral) and DMF as a solvent in the following wt%:

- A. 1,1'- dimethyl 4,4' dipyridyl diperchlorate 1-2
- B. Ferrocene derivative 3-6
- C. Polyvinylbutyral 5-15
- D. DMF rest

Ferrocene derivative for EOM is chosen from:

- E. Monotributyl ferrocene
- F. Diisobutyl ferrocene
- G. Monoisooctyl ferrocene
- H. Diisooctyl ferrocene
- I. Triisooctyl ferrocene
- J. Dibenzyl ferrocene
- K. Tributyl ferrocene

This OEM has stable and controllable versatility of the E.C. properties, ie fast time and light characteristics and provides longer utility. Given E.C.M. reversibility colors and fades at least 10^4 cycles in a closed space without oxygen. Testing of OEM is done in a system consisting of 2 glass plates with tin oxide applied on the inside or Indium with alloys. Plates are staggered to allow electrical contacts. Surface resistivity of electrodes is $6-10 \Omega/\text{cm}^2$. Teflon frame 30×30 mm and 3-5 mm wide is placed between the glass. The space defined by this system is filled with OEM, after which it is cramped.

Example 1

Solution containing 2g A

3g K

15g C

80g D is prepared

Fill up the system with InO electroded 0.005 mm. Apply 1.5V, which brings uniform coloration of the entire transparent area. Electrodes are shut which insures lighting of the solution. Initial transmission $T_p=82$ units. With everyday working of the system 8 hours during 2 months with polarity change of the electrodes every 1/2 hour, this OEM did not change its initial darkening time and lightning. After the ($T_p=0.81-0.02$ units) obtainment of the maximum optical density of every 1/2 hour, this OEM does not change its transmissibility.

Example 2

Solution of 1g A

6g F

5g C

88g D is prepared

This solution is analyzed for transmission under 1.8V. Under this voltage, uniform darkening of the transparent electrodes is insured, then closing the electrodes - lightens OEM. Everyday use of OEM 8hrs/day, 2 months with polarity change every 1/2 hour practically does not change its light (technical) and speed qualities.

This high reversibility, stability of temporal characteristics of lightening and darkening process and ability to maintain E.C. induced colorization under constant electrical signal for a long time is characteristic for this OEM. It provides for manufacturing of higher quality E.C. systems

with variable light transmission with longer utility and stable temporal and speed characteristics.

FORMULA OF THE INVENTION

OEM with variable light transmission containing solution of:

(A) a substance increasing viscosity and solvent differing by the ferrocene derivative, added for better stable and controlled reproducibility of E.C. properties of the material and increased utility. As a viscosity increasing substance and a solvent C and D were used, components by wt%:

- A 1-2%
- B 3-6%
- C 5-15%
- D rest

Sources of information taken into account during research:

1. U.S. patent #3,453,038, cl. 350-160 July 1969
2. British patent #1,314,049, cl. 44F, April 18, 1973
3. U.S. patent #3,652,149, cl. 350-160, March 28, 1972



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авторскому —

(22) Заявлено 15.11.77 (21) 2091248,26

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 30.07.77, Бюллетень № 28

Дата опубликования описания 29.08.77

(11) 566863

THE SOVIET

9 MAR 1978

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл. C 09K 11/06
G 02F 1/00

(53) УДК 621.3.042.55:
661.7(088.5)

(72) Авторы
изобретения

И. В. Шелепин, Н. Н. Карпова и В. А. Барачевский

(71) Заявитель

(54) ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ МАТЕРИАЛ С ПЕРЕМЕННЫМ СВЕТОПРОПУСКАНИЕМ

Изобретение относится к органическим электрохромным материалам с переменным светопропусканием, изменяющимся при наложении электрического поля, и может быть использовано при изготовлении буквенно-цифровых визуальных индикаторных устройств, средств ввода-вывода информации вычислительных и информационных систем, модуляторов светового потока.

Известны органические электрохромные материалы (ЭХМ) с переменным светопропусканием, содержащие в качестве основных ингредиентов, ответственных за окрашивание материала в процессе электрохимической реакции на одном из электродов, производные оксифенилимидазола и бифенила. Помимо растворителя дополнительными ингредиентами, вступающими в электрохимическую реакцию на другом электроде, в известных ЭХМ служат неорганические соли и производные бензохинона [1].

Однако такие ЭХМ обладают высоким сроком службы только в режиме периодической смены полярности низковольтного постоянного электрического напряжения через каждые 0,33—0,5 сек. Длительное же воздействие электрического тока определенной полярности приводит к резкому уменьшению их срока службы вплоть до перехода окрашенной окисленной формы в другое химическое соедине-

ние, что приводит к необратимому обесцвечиванию этих материалов.

Известны также органические ЭХМ с переменным светопропусканием, содержащие в качестве основных ингредиентов производные бипиридила, диазопирена и бихинолинов. В качестве дополнительных ингредиентов, помимо растворителя, в этих материалах используют либо восстановленную окрашенную форму производного бипиридила, либо металл электрода в контакте с собственной малорастворимой солью [2].

Поскольку восстановленная форма окрашена, а металл непрозрачен, то получение известного электрохромного устройства с переменным светопропусканием достигается путем выведения вспомогательного электрода за пределы основного электрода, используемого для наблюдения изображения. Это приводит к увеличению плотности электрического тока и к неравномерности образования окрашенной формы на поверхности оптически прозрачного основного электрода за счет неудобного геометрического взаимного расположения электрода.

Известен органический электрохромный материал с переменным светопропусканием, содержащий раствор солей 1,1'-диметил-4,4'-дипиридила, вещество, увеличивающее вязкость, например карбоксиметилцеллюлозу, и

а качестве растворителя — раствор пропиленгликоля [3].

Данный материал при напряжении электрического напряжения 1,5–3 в окрашивается, а при изменении напряжения электрического тока обесцвечивается. Реакция окрашивания-обесцвечивания известного ЭХМ осуществляется в присутствии кислорода воздуха, а в некоторых случаях также солей четырехвалентного церия, которые способствуют ускорению реакции обесцвечивания растворов при отключении электрического напряжения или при изменении напряжения электрического тока.

Растворы производных бипиридила при использовании их в отсутствие кислорода являются материалами практически однократного действия. Применением кислорода в качестве окислителя восстановленной формы бипиридила позволяет несколько увеличить срок службы материала, но приводит к необратимому взаимодействию промежуточных продуктов восстановления кислорода с производными бипиридила, а следовательно, к ухудшению в процессе эксплуатации временных и светотехнических свойств материала.

Добавление солей церия хотя и несколько улучшает временные характеристики, но делает растворы термодинамически нестабильными. Поэтому известные ЭХМ характеризуются малостабильными и плохо воспроизводимыми свойствами, а также ограниченным сроком службы.

С целью обеспечения стабильного и контролируемого воспроизведения электрохромных свойств материала и увеличения его срока службы предлагаемый органический электрохромный материал с переменным светопропусканием дополнительно содержит производное ферроцена, а в качестве вещества, увеличивающего вязкость, и растворителя содержит соответственно поливинилбутираль и диметилформамид при следующем соотношении компонентов, вес. %:

| | |
|---|-----------|
| 1,1'-диметил-4,4'-дипириди- лий дихлорид | 1—2 |
| Производное ферроцена | 3—6 |
| Поливинилбутираль | 5—15 |
| Диметилформамид | Остальное |

Производное ферроцена для предлагаемого ЭХМ выбирают из группы соединений, включающей моно-трет-бутилферроцен, ди-трет-бутилферроцен, три-трет-бутилферроцен, моно-изооктилферроцен, диизооктилферроцен, три-изооктилферроцен, дибензилферроцен и другие аналогичные производные ферроцена.

Предлагаемый электрохромный материал имеет стабильное и контролируемое воспроизведение электрохромных свойств, т. е. обладает стабильными во времени скоростными и светотехническими характеристиками, и обеспечивает увеличенный срок службы электрохромных устройств. Данный электрохромный материал обратимо окрашивается и обесцвечивается

при изменении напряжения электрического тока, что позволяет использовать его для работы в качестве переключающего устройства.

Пленки данного материала на ЭХМ придают материалу обратимую окраску из двух состояний: окраски с напряжением на электродах и окраски без напряжения. Стеклопластиковые пластины накладывают друг на друга со склеиванием в одном из направлений, что обеспечивает возможность применения электрических контактов к проводящим пластинам. Поверхностное сопротивление пленки из ЭХМ составляет 6–10 Ом/см². Мембраны толщиной помещают в раму из тефлона размером 30×30 мм² и шириной боковых стенок 3–5 мм. Пространство, образованное тефлоновой рамкой и двумя стеклами, заполняют жидкостью, а именно предлагаемым ЭХМ, после чего устанавливают пластины стробином.

Пример 1. Готовят раствор, содержащий 2 г 1,1'-диметил-4,4'-дипиридий дихлорида, 3 г три-трет-бутилферроцена, 15 г поливинилбутираля и 80 г диметилформамида. Этим раствором заполняют электрохромное устройство с электродами из окиси индия толщиной слоя 0,05 мкм. На электродах устройства накладывают постоянное электрическое напряжение 1,5 в, что приводит к равномерному окрашиванию всей площади оптически прозрачных электродов. Затем электроды замыкают накоротко, что обеспечивает просветление раствора. Исходное светопропускание T_1 анализируемого раствора составляет 82 ед. При ежедневной работе электрохромного устройства по 8 час в течение 2 месяцев при смене полярности электродов через 0,5 час предлагаемый ЭХМ практически не изменяет исходного светопропускания ($T_2 = 81–82$ ед), времени заполнения и просветления. После достижения максимальной оптической плотности предлагаемый ЭХМ в течение каждые 0,5 час при постоянном электрическом сигнале также не изменяет своего светопропускания.

Пример 2. Готовят раствор, содержащий 1 г 1,1'-диметил-4,4'-дипиридий дихлорида, 6 г ди-трет-бутилферроцена, 5 г поливинилбутираля и 88 г диметилформамида.

Полученный раствор анализируют на светопропускание постоянного напряжения 1,8 в. Наложение указанной величины тока обеспечивает равномерное по всей площади затемнение оптически прозрачных электродов, а замыкание электродов накоротко — просветление ЭХМ. При ежедневной работе электрохромного устройства по 8 час в течение 2 месяцев при смене полярности через 0,5 час предлагаемый ЭХМ практически не изменяет свои светотехнические и скоростные характеристики.

Таким образом, высокая обратимость, стабильность временных характеристик процессов окрашивания-обесцвечивания и возможность сохранения электрохимически индуцированной окраски при постоянном электрическом

сигнале длительное время, характерное для предлагаемого органического электрохромного материала, обеспечивают изготовление более качественных электрохромных устройств с переменным светопропусканием, обладающих высоким сроком службы и стабильными во времени скоростными и светотехническими характеристиками.

Формула изобретения

Органический электрохромный материал с переменным светопропусканием, содержащий раствор 1,1'-диметил-4,4'-дипиридиллий динперхлората, вещество, увеличивающее вязкость, и растворитель, отличающийся тем, что, с целью обеспечения стабильного и контролируемого воспроизведения электрохромных свойств материала и увеличения его срока

службы, он дополнительно содержит производное ферроцена, а в качестве вещества, увеличивающего вязкость, и растворителя содержит соответственно поливинилбутираль и диметилформамид при следующем соотношении компонентов, вес %:

| | | | |
|----|---|---------|----|
| | 1,1'-диметил-4,4'-дипиридил- ный динперхлорат | 1 | 2 |
| | Производное ферроцена | 3 | 6 |
| 10 | Поливинилбутираль | 5 | 15 |
| | Диметилформамид | Остаток | |
| | Источники информации, принятые во внимание при экспертизе | | |
| | 1. Патент США № 3453038, кл. 350-160, | | |
| 15 | 01.07.69. | | |
| | 2. Патент Англии № 1311019, кл. 44F, | | |
| | 18.04.73. | | |
| | 3. Патент США № 3652149, кл. 350-160, | | |
| | 28.03.72. | | |

Составитель Л. Романцева

Редактор М. Дмитриева

Техред М. Семенов

Корректор Л. Брахиная

Заказ 1881/10

Изд. № 643

Тираж 850

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5


Типография, пр. Сапунова, 2

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- **BLACK BORDERS**
- **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
-  **FADED TEXT OR DRAWING**
- **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- **REFERENCE (S) OR EXHIBIT (S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- **OTHER: _____.**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image problem Mailbox.